

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭФФЕКТ ДТА В СТЕАТИТОВОЙ КЕРАМИКЕ

П. Г. УСОВ, В. И. ВЕРЕЩАГИН

(Представлено научным семинаром кафедры технологии силикатов ХТФ)

Стеатитовая керамика — керамика специального назначения — сохраняет хорошие диэлектрические характеристики при высоких частотах, применяется в радиотехнике как высокочастотная и вакуумплотная керамика. Основным недостатком этой керамики, ставящий под сомнение целесообразность ее производства, — старение, т. е. потеря ценных свойств и вакуумной плотности в процессе хранения и эксплуатации изделий керамики. Кристаллическая фаза стеатитовой керамики представлена метасиликатом магния ( $Mg \cdot SiO_3$ ). Метасиликат магния как химическое соединение может существовать в 3 полиморфных модификациях: энстатит, клиноэнстатит и протоэнстатит.

Стеклофаза большинства составов стеатитовой керамики представляет собой барийалюмосиликатные стекла с небольшими примесями окислов кальция и щелочных металлов, которые вводятся через сырьевые компоненты.

Работ, посвященных старению изделий стеатитовой керамики, пока мало. Точки зрения разных авторов на этот процесс зачастую противоречивы и даются в виде предположений. Так, Бюссем, Шустериус и Штуркард [3] предположили причиной старения переход протоэнстатита в клиноэнстатит, который сопровождается объемными изменениями. Этот взгляд поддерживает Фостер [4]. Л. М. Блюмен связывает старение с плохой химической стойкостью бариевых стекол [1]. В. В. Лапин, отрицая предыдущие точки зрения, обращает внимание на структурные особенности черепка стеатитовой керамики [2].

Исходя из теоретического и практического интереса к процессу старения стеатитовой керамики, мы провели обширные исследования с точки зрения ее стабильности при низких температурах (ниже  $500^\circ$ ) — температурах хранения и службы этой керамики. Нами установлен низкотемпературный экзотермический эффект на кривой ДТА стеатитовых изделий с максимумом при температурах  $320-350^\circ$ . Эффект обнаруживается при предельных чувствительностях приборов. Так, при работе с пирометром Курнакова в цепи Pt—PtRh термопар вводилось балластное сопротивление 10 ом; при работе с дериватографом анализ проводился с чувствительностью ДТА — 1/1,5. Величина эффекта меняется в зависимости от состава керамики, технологии ее изготовления и режима обжига массы и изделий. Детали керамики одного и того же состава, но разных партий имеют на кривой ДТА отличающийся по величине указанный выше эффект (рис. 1). Эффект в 3—5 раз меньше по величине эффекта полиморфного превращения кристобалита (рис. 3).

Экзотермический эффект в такой системе, как стеатитовая керамика, где имеется как кристаллическая фаза, так и аморфная—стекло, предполагает возможность протекания двух разных процессов:

1. Переход метастабильной модификации кристаллической фазы в стабильную с более плотной пространственной решеткой.

2. Процесс перехода частиц аморфной фазы в кристаллическую, т. е. процесс кристаллизации стекла.

Вначале при работе с пирометром Курнакова при скоростях нагрева  $15^\circ/\text{мин.}$  эффект проявил себя при температуре  $350^\circ\text{C}$ , и мы объясняли его полиморфизмом метасиликата магния. Но затем оказалось, что стекла составов, близких к составам стеклофазы стеатитовой керамики (табл. 1), могут давать аналогичные термические эффекты на

Таблица 1

Примерный состав стекол стеклофазы стеатитовой керамики

Стекла системы $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—BaO}$	Состав в весовых %		
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	BaO
1	47,0	7,3	45,7
2	52,3	6,7	41,0
3	57,0	6,0	37,0
4	61,0	5,6	33,4
М	60,0	12,0	28,0

кривой ДТА при температурах  $300\text{—}310^\circ$ . Это происходило в случае недостаточной выдержки данных стекол в расплавленном состоянии

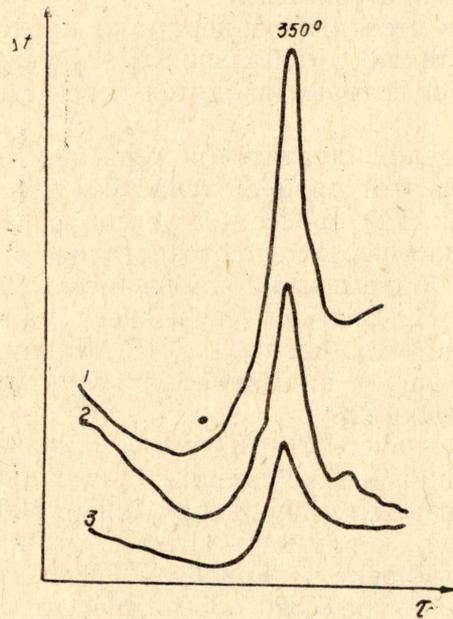


Рис. 1. Кривые ДТА деталей керамики Б-17 разных партий. (Скорость нагрева проб  $15^\circ/\text{мин.}$  Пробы растерты до прохождения через сито № 0060).

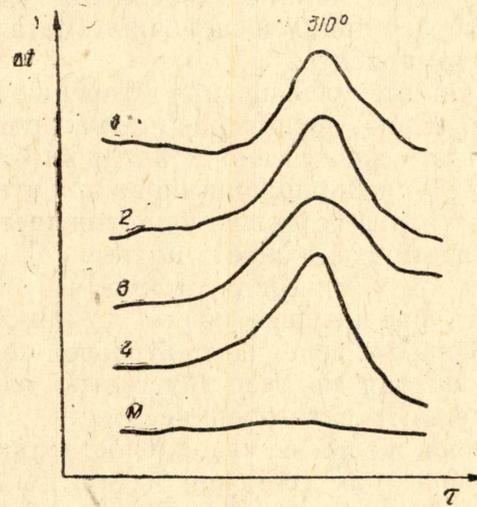


Рис. 2. Кривые ДТА стекол системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—BaO}$ . (Стекла 1, 2, 3, 4 выдерживались при температуре  $1540^\circ$  1 час; стекло М—2 часа. Пробы растерты до прохождения через сито № 0060, скорость нагрева проб  $15^\circ/\text{мин.}$ )

при температуре  $1540^\circ$ . По мере увеличения выдержки стекла — при температуре  $1540^\circ$  — эффект на кривой ДТА исчезает (рис. 2).

Низкотемпературный экзотермический эффект на кривой ДТА указанных стекол является следствием их микронеоднородности, при-

чина которой лежит в недостаточной гомогенизации стекло-массы в расплавленном состоянии, что в конечном итоге приводит к кристаллизации скоплений аморфного кремнезема в кристобалит. Петрографическим анализом этих стекол после ДТА до температуры  $500^\circ$  обнаруживается около 1% кристобалита. При работе с дериватографом задавалась скорость нагрева  $5^\circ/\text{мин.}$ , а скорость вращения фоторегистрирующего барабана увеличивали в 2 раза. При этом удалось получить для одних проб отдельно два эффекта с максимумами при температурах  $260^\circ$  и  $320^\circ$  соответственно, для других — перегиб на кривой эффекта при температуре  $320^\circ$  (рис. 3). Тем самым установлено протекание двух принципиально различных процессов релаксации (т. е. процессов перехода в более стабильное состояние) в области температур  $250\text{—}330^\circ$  для стеатитовых материалов. С помощью петрографического и рентгеновского методов исследования, данные которых не позволяет привести ограниченный объем статьи, нам удалось выяснить природу низкотемпературных процессов, которые являются одной из основных причин старения стеатитовой керамики. Эффект при  $320\text{—}350^\circ$  на кривых ДТА изделий стеатитовой керамики связан с переходом метастабильной формы метасиликата магния-протоэнстатита — в стабильную — клиноэнстатит. Но этот процесс во многом зависит от следующих причин:

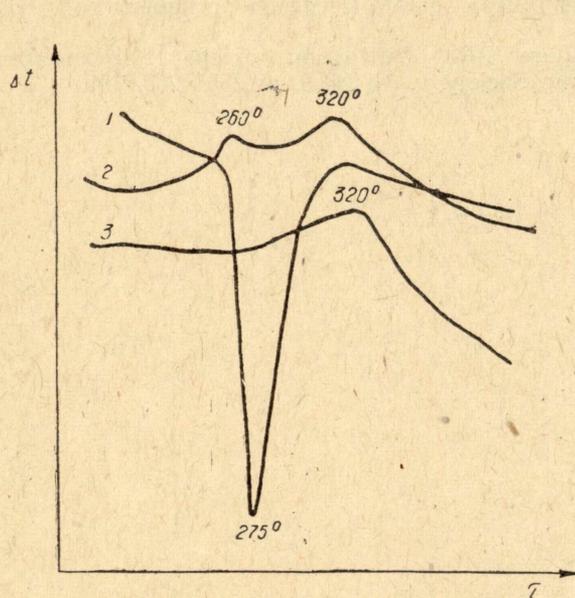


Рис. 3. Кривые ДТА: 1 — кристобалита, 2 и 3 — изделий стеатитовой керамики (пробы растерты до прохождения через сито № 0060, скорость нагрева проб  $5^\circ/\text{мин.}$ ).

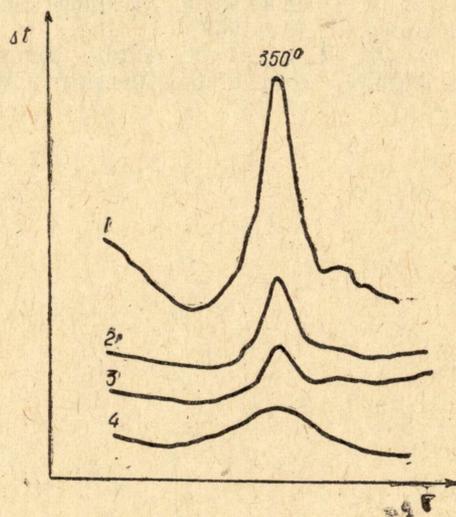


Рис. 4. Кривые ДТА изделий: 1 — керамики Б-17, 2 — керамики П-5, 3 — стеклокерамики состава Б-17, 4 — стеклокерамики состава П-5 с добавкой  $0,12\%$   $ZrO_2$  (пробы растерты до прохождения через сито № 0060, скорость нагрева проб  $15^\circ/\text{мин.}$ ).

1. Насколько однородна стеклофаза керамики. Так, микронеоднородность стеклофазы керамики Б-17 обнаруживается оптическим методом, ее показатель преломления колеблется в пределах  $1,534\text{—}1,560$ .

2. Насколько тонка структура керамики, т. е. как мелко зерна кристаллической фазы и в какой степени равномерно они распределены в стеклофазе. Из рис. 4 видно, более стабильна керамика, полученная по технологии получения ситаллов — кристаллизацией стекол составов стеатитовых масс, несмотря на то, что кристаллическая фаза этих изделий почти нацело представлена метастабильной фазой — протоэнстатитом.

Из данных наших исследований вытекают следующие выводы:

1. В изделиях стеатитовой керамики в процессе их службы протекают сложные процессы релаксации, ухудшающие их свойства и имеющие своей природой:

а) полиморфизм кристаллической фазы керамики,

б) микронеоднородность стеклофазы керамики.

2. О качестве изделий стеатитовой керамики с точки зрения ее стабильности можно судить по величине эффекта при температурах 300—350° на кривой ДТА материала.

3. Существующая на сегодняшний день технология изготовления изделий стеатитовой керамики не позволяет уверенно получать стабильную, нестареющую керамику.

4. Стеклокерамический способ изготовления изделий стеатитового состава обеспечивает получение стабильной структуры изделий наряду с резкими улучшениями всех их технических свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Блюмен. «Роль стекловидной фазы в тальковой керамике». Тальк (сб. статей). Промстройиздат. М., 1952.

2. В. В. Лапин. «Исследование структуры талька и тальковой керамики». Тальк (сб. статей). Промстройиздат. М., 1952.

3. А. Палацкий. «Техническая керамика». 4—44. (Перевод с немецкого.) Госэнергоиздат. М., 1959.

4. W. R. Foster. «High — Temperature X-Ray Diffraction of the Polymorphism of  $MgSiO_3$ » Journ. of the American Ceramic Society v. 34, № 9, p. 255—259, 1951.